

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年3月15日 (15.03.2001)

PCT

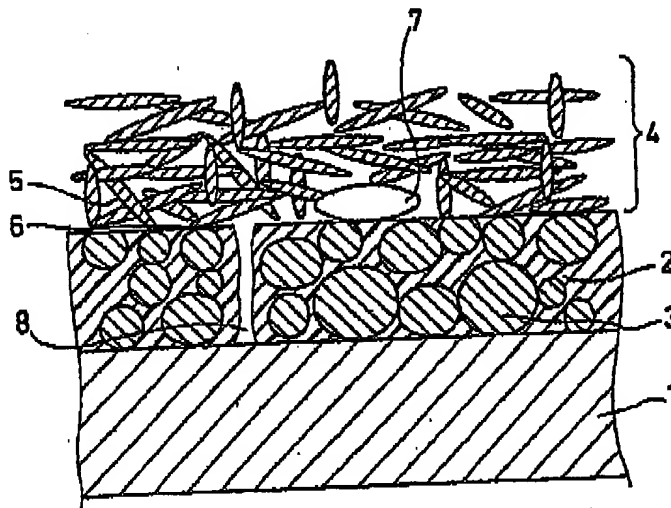
(10) 国際公開番号
WO 01/18895 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/02, 8/10 (72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 行天久朗 (GY-OTEN, Hisaki) [JP/JP]; 〒575-0013 大阪府四条碓市田原台3-10-2 Osaka (JP). 酒井 修 (SAKAI, Osamu) [JP/JP]; 〒572-0055 大阪府寝屋川市御幸東町3-14-330 Osaka (JP). 羽藤一仁 (HATOH, Kazuhito) [JP/JP]; 〒536-0015 大阪府大阪市城東区新善多1-2-7-2610 Osaka (JP). 新倉順二 (NIKURA, Junji) [JP/JP]; 〒573-0157 大阪府枚方市藤阪元町2-27-15 Osaka (JP). 小原英夫 (OHARA, Hiden) [JP/JP]; 〒576-0016 大阪府交野市星田7-67-4 Osaka (JP). 西田和史 (NISHIDA, Kazufumi) [JP/JP]; 〒570-0016 大阪府守口市大日東町18-4 ハイッ西口202 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP00/05897
- (22) 国際出願日: 2000年8月30日 (30.08.2000)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願平11/248349 1999年9月2日 (02.09.1999) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 石井和郎 (ISHII, Kazuo); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(54) 発明の名称: 高分子電解質型燃料電池



(57) Abstract: Generally a polymer electrolyte fuel cell has an MEA comprising a polymer electrolyte film and a pair of gas diffusing electrodes sandwiching the film. A conductive separator is provided on the outer face of the MEA. Though a conductive separator is made of a carbonaceous material, use of a metallic base material has been studied from the viewpoint of the manufacturing cost. Such a conductive separator of a metallic base material is required to have a strong corrosion resistance against long-time exposure to high humidity gas and not to increase its contact resistance with the MEA. A polymer electrolyte fuel cell of the invention includes a conductive separator comprising a metallic base (1) and a conductive resin layer (2) provided on the metallic base (1), made of a resin (2) having a water-repellent or basic group and a conductive particulate material (3), and so disposed in contact with an MEA, thus meeting the above requirement.

[続葉有]

WO 01/18895 A1

WO 01/18895 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

本発明は、高分子電解質型燃料電池に関する。

高分子電解質型燃料電池は、高分子電解質およびその膜を挟んだ一対のガス拡散電極からなるMEAを具備し、MEAの外面には導電性セパレータが配されている。導電性セパレータにはカーボン材料が用いられることが多いが、製造コスト等の観点から、金属基材を用いることが検討されている。金属基材を用いた導電性セパレータには、長時間、高湿度ガスに曝されても腐食しない、強い耐食性ととともに、MEAとの接触抵抗の増大の抑制も要求される。

本発明では、高分子電解質型燃料電池における導電性セパレータに、金属基材(1)、及び、前記金属基材上に設けられ、撥水性または塩基性の基を有する樹脂(2)と導電性粒子状物質(3)とからなり、MEAと接触した、導電性樹脂層(2)からなるものを用いることによって、上記要求の満足を図った。

PCT/JP00/05897

WO 01/18895

1

明 細 書

高分子電解質型燃料電池

技術分野

本発明は、民生用コージェネレーションシステムや移動体用の発電器として有用な高分子電解質型燃料電池に関する。

背景技術

燃料電池のガス拡散電極では、水素などの燃料ガスと空気などの酸化剤ガスとが電気化学的に反応し、その結果、電気と熱が同時に供給される。燃料電池には、具備する電解質の種類により、いくつかのタイプがある。

高分子電解質型燃料電池は、高分子電解質膜およびその膜を挟んだ一对のガス拡散電極からなる電解質膜-電極接合体(MEA; membrane electrode assembly)を具備する。高分子電解質膜は、例えば-CF₂-の骨格を有し、スルホン酸を側鎖の末端に有するパーフルオロカーボンスルホン酸からなる。

ガス拡散電極は、高分子電解質膜に接した触媒層および触媒層の外面に配された通気性と導電性を有する電極基材からなる。また、触媒層は、白金系の金属を担持したカーボン粉末などからなる。

MEAの外面には、MEAを固定するとともに、隣接するMEAを互いに電氣的に直列に接続するための導電性セパレータが配される。導電性セパレータは、ガス拡散電極に燃料ガスまたは酸化剤ガスを供給し、水素と酸素の反応で生成した水や余剰ガスを運ぶためのガス流路を有する。

WO 01/18895

2

PCT/JP00/05897

導電性セパレータのガス流路やガス拡散電極の周囲にはガスケットなどのシール部材が配され、ガスの混合や外部への漏れを防止している。

発電装置を得る場合、出力電圧を高めるために、MEAおよび一對のガス流路を有する導電性セパレータからなる単セルを複数個積層する。各ガス流路には、マニホールドを通じて外部から燃料ガスと酸化剤ガスが供給される。そして、電極反応により発生した電流は、電極基材で集電され、導電性セパレータを通じて外部に取り出される。

導電性セパレータは、気密性および耐食性を有するカーボン材料からなることが多い。また、製造コストならびに導電性セパレータの加工および薄型化の容易さの観点から、ステンレス鋼などの金属基材を用いた導電性セパレータも検討されている。

金属基材を用いた導電性セパレータは、長時間、高温度ガスに曝されるため、強い耐食性を要する。また、電池の発電効率を高くするためには、導電性セパレータとMEAとの接触抵抗の抑制も重要となる。そこで、例えばステンレス鋼板を金属基材として用いる場合、ステンレス鋼板の表面に酸化クロムからなる不動態層を形成して、その耐食性を高めている。

しかし、比較的厚くて安定な不動態層が金属基材の表面に形成されると、不動態層が電気抵抗となるため、接触抵抗が増大する。従って、高出力の電池を得ることができない。逆に、不動態層が不安定な場合、金属基材が腐食し、溶出した金属イオンによってMEAがダメージを受ける。

金属基材の表面に、金などの耐食性金属の化学メッキや蒸着などによって得られる層を設ける方法も検討されている。しかし、低コスト化は困難である。

カーボン粉末をセルローズ、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂などに分

PCT/JP00/05897

WO 01/18895

3

散させた樹脂組成物を金属基材の表面に塗工する方法も検討されている。
しかし、耐久性に問題がある。

金属基材の表面にその耐食性を高めるための層を形成するとともに、セパレータとMEAとの接触部分に、前記層を貫いて導電パスを形成するための高硬度の導電性粒子状物質を配する方法なども検討されている。この方法は比較的低コストである。しかし、長時間電池を運転すると、やはり金属イオンが溶出し、MEAがダメージを受ける。

発明の開示

本発明は、高分子電解質膜および高分子電解質膜を挟んだ一对のガス拡散電極からなる電解質膜-電極接合体、一对のガス拡散電極の一方に酸化剤ガスを供給するためのガス流路を有する第1の導電性セパレータならびに一对のガス拡散電極の他方に燃料ガスを供給するためのガス流路を有する第2の導電性セパレータからなる燃料電池であって、第1の導電性セパレータおよび第2の導電性セパレータの少なくとも一方は、金属基材および金属基材上に設けられ、かつ、電解質膜-電極接合体と接触した導電性樹脂層からなり、導電性樹脂層は、撥水性または塩基性の基を有する樹脂および導電性粒子状物質からなることを特徴とする高分子電解質型燃料電池に関する。

なお、第1の導電性セパレータまたは第2の導電性セパレータは、その一方の面にMEAのガス拡散電極の一方に酸化剤ガスを供給するためのガス流路を有し、他方の面に他のMEAのガス拡散電極の一方に燃料ガスを供給するためのガス流路を有していてもよい。

導電性粒子状物質は、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積を有するカーボン粉末からなることが好ましい。

また、導電性粒子状物質は、ガラス状カーボンからなることが好まし

WO 01/18895

4

PCT/JP00/05897

い。

本発明の高分子電解質型燃料電池は、金属基材と導電性樹脂層との間に、金属Zn、金属Sn、金属Al、Cr含有化合物、Mo含有化合物およびW含有化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む層を有することが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る導電性セパレータとガス拡散電極の接触部分の断面模式図である。

図2は、本発明の実施例で作製した単電池の耐久試験の結果を表す図である。

発明を実施するための最良の形態

高分子電解質型燃料電池に供給される酸化剤ガスおよび燃料ガスは、高分子電解質膜の導電性を維持するために加湿する必要がある。また、カソードでは、電池反応によって水が生成する。したがって、電池の運転中、導電性セパレータとガス拡散電極との接触部分には、水蒸気が凝縮していると考えられる。そして、凝縮した水蒸気に炭酸ガスや不純物イオンが溶解する。その結果、導電性セパレータの金属基材の腐食が促進される。

本発明の導電性セパレータは、金属基材および金属基材の表面に設けられた導電性樹脂層からなっている。そして、導電性樹脂層は、ガス拡散電極と接触している。導電性樹脂層は、導電性粒子状物質を分散させた撥水性または塩基性の基を有する樹脂からなっている。なお、樹脂は、撥水性の基と塩基性の基の両方を有していてもよい。

導電性樹脂層において撥水性の基を有する樹脂を用いると、その撥水

PCT/JP00/05897

WO 01/18595

5

性のため、イオン伝導性を有する水が導電性樹脂層を浸透して金属基材の表面に到達しにくい。従って、導電性樹脂層にピンホールがあったとしても、それを通過して水が金属基材に接することによる腐食を抑制できる。

撥水性の基としては、 $-F$ 、 $-CF_3$ 、 $-CF_2-$ 、ペンタフルオロフェニル基などのフッ素原子含有基などが挙げられる。

一方、ステンレス鋼などの合金は、表面に形成される酸化物の不動態層により耐食性が高められている。この不動態層の安定性は、雰囲気のパHによって左右される。酸性雰囲気では不動態層が腐食し、ステンレス鋼から溶出するイオン量が多くなる。溶出した金属イオンは、水素イオンの代わりに高分子電解質膜中に入り、膜の水素イオン伝導度を低下させる。また、金属イオンは、高分子電解質膜の含水率を低下させたり、白金の触媒活性を低下させたりすると考えられている。

そこで、導電性樹脂層において塩基性の基を有する樹脂を用いると、セパレータ表面のパHが高くなり、不動態層が安定化される。その結果、電池運転中、長期間金属イオンの溶出が抑制される。

塩基性の基としては、アミノ基、アミド基、イミド基などの窒素原子含有基が挙げられる。樹脂がこれらの基を有する場合、窒素原子の電子対により、隣接する金属表面の酸化物層が安定化されるため、導電性セパレータの耐食性が向上すると考えられる。

また、金属基材の表面にZn、Sn、Alなどの金属基材の金属よりイオン化傾向の大きい金属を含有する層を配することで、金属基材からの金属イオンの溶出が抑制される。また、Cr、Mo、Wなどの酸化物や水酸化物を含む層を金属基材の表面に形成することによっても金属基材からの金属イオンの溶出が抑制される。

導電性樹脂層は、高い導電性を得るためには、十分な量の導電性粒子

PCT/JP00/05897

WO 01/18895

6

状物質を含有しなければならない。しかし、金属基材の表面で生成した金属イオンは、樹脂と導電性粒子の表面との界面を拡散することにより導電性セパレータの外部へ溶出するので、導電性粒子状物質の比表面積は小さい方が望ましい。

導電性粒子状物質としては、ある程度の耐食性を有する金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物などの粉末が有効である。例えば、カーボン、チタン、酸化ルチニウム、窒化チタン、チタンカーバイトなどの粉末が有効である。また、これらのうちでは、特にカーボン粉末が有効である。

カーボン粉末は、層状黒鉛（グラファイト）、鱗状黒鉛、ガラス状カーボンなどからなることが好ましい。また、これらのうちでは、ガラス状カーボンの粉末が好ましい。これは、金属イオンが層状黒鉛などの層間を拡散して外部へ溶出すると考えられるからである。また、導電性の高い層状黒鉛の粉末とガラス状カーボンなどの非晶質カーボンの粉末を混合して用いることが、導電性と、金属イオンの溶出抑制とのバランスの点で好ましい。

導電性樹脂層における導電性粒子状物質の含有量は、一般に、樹脂 100 重量部あたり、100～900 重量部である。

金属基材の表面の不動態層は、接触抵抗の増大の原因になるため、腐食の問題がない場合には、導電性樹脂層を形成する前に不動態層を除去しておく方がよい。なお、金属基材は、ステンレス鋼、炭素鋼などからなることが耐食性の点で好ましい。ただし、本発明においては、アルミニウムなどの耐食性の低い金属からなる金属基材も用いることができる。

電極基材としては、カーボンペーパー、カーボン繊維を織って得られるカーボクロス、カーボン繊維とカーボン粉末の混合物に有機バインダーを加え、成型して得られるカーボンフェルトなどが挙げられる。

WO 01/18895

7

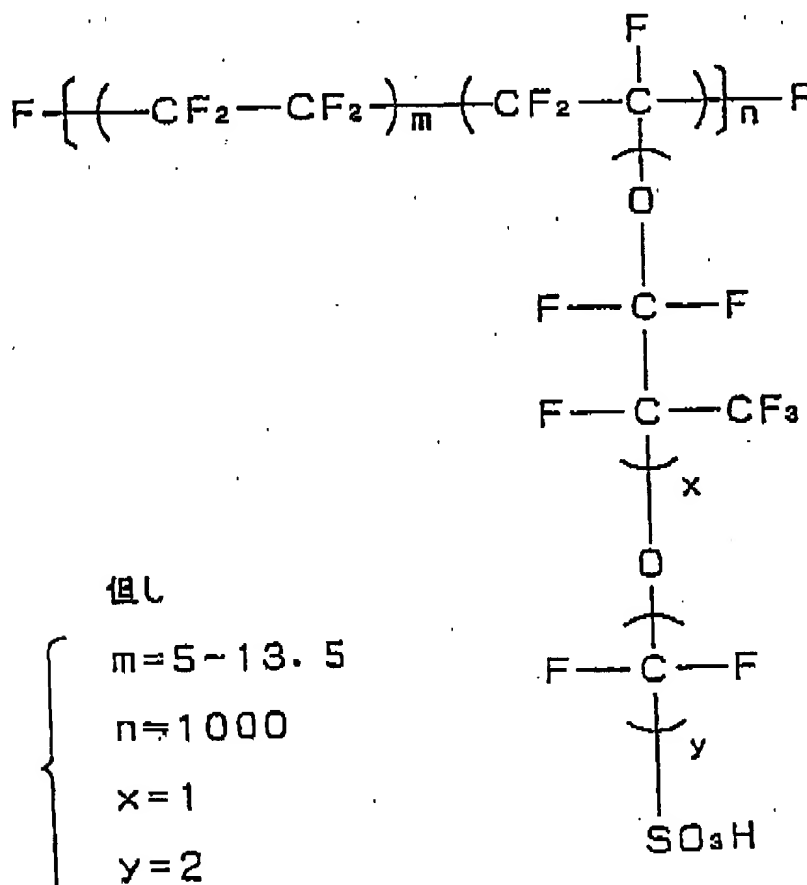
PCT/JP00/05897

高分子電解質膜としては、従来から高分子電解質型燃料電池のMEAに用いられているものを使用すればよい。

実施例 1

75重量部のアセチレンブラック（比表面積 $180\text{ m}^2/\text{g}$ ）に、25重量部の白金粒子（平均粒径約 30 \AA ）を担持した触媒粉末を準備した。この触媒粉末およびイソプロパノールからなる分散液と、化学式（1）で示したパーフルオロカーボンスルホン酸の粉末およびエタノールからなる分散液とを混合し、ペーストを得た。ペーストにおけるパーフルオロカーボンスルホン酸の含有量は、触媒粉末100重量部あたり30重量部である。

化学式（1）：



WO 01/18895

8

PCT/JP00/05897

次に、ガス拡散電極の基材となる厚さ $300\mu\text{m}$ のカーボンペーパーを準備した。そして、その片面に、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) の水性分散液で撥水処理したカーボン粉末 (比表面積 $180\text{m}^2/\text{g}$ 、PTFEの含有量は、カーボン粉末100重量部あたり200重量部) からなる厚さ約 $40\mu\text{m}$ の層を設けた。次いで、その層の上に前記ペー ストを塗布することにより厚さ約 $30\mu\text{m}$ の触媒層を形成し、ガス拡散電極を得た。

一対のガス拡散電極で、触媒層を内側にして、高分子電解質膜を挟み、 110°C で30秒間ホットプレスし、MEAを得た。高分子電解質膜としては、Nafion 112 (Du Pont社製、厚さ約 $50\mu\text{m}$) を用いた。

次に、厚さ $500\mu\text{m}$ のステンレス鋼板 (SUS316) を2枚準備した。また、導電性樹脂層を形成するための樹脂組成物を準備した。樹脂組成物は、フロロエラストマー ($\text{CF}_2=\text{CF}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CH}_2-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 CF_3-CF_2 などからなる共重合体の粉末)、鱗状黒鉛およびメチルエチルケトンからなる混合物 (重量比10:50:40) を遊星ボールミルによって混練して得たものである。フロロエラストマーは撥水性を有する。この樹脂組成物を各ステンレス鋼板の片面に塗布し、乾燥させ、撥水性を有する厚さ約 $15\mu\text{m}$ の導電性樹脂層を形成した。次いで、一方のステンレス鋼板の導電性樹脂層を有する面に水素ガス流路を形成し、他方のステンレス鋼板の導電性樹脂層を有する面に空気流路を形成し、一対の導電性セパレータを得た。各流路は、導電性樹脂層を有するステンレス鋼板をプレスしてガスを導くための溝またはリブを形成し、これに弾性を有する絶縁性シートを組み合わせて形成した。絶縁性シートは、打ち抜き加工により形成され、前記ステンレス鋼板の溝またはリブと協働してガスをその供給側から排出側へ導く流路を形成し、

WO 01/18895

9

PCT/JP00/05897

かつガスが前記流路から外部へ漏れるのを防止するガスケットとして働く(WO 00/01025 参照)。

得られた一対の導電性セパレータで、周囲にシリコンゴムのガスケットを配したMEAを挟んで、単電池を得た。このとき、導電性セパレータの導電性樹脂層とMEAのガス拡散電極の外表面とを接触させた。

この単電池において、MEAで発生した電気は、導電性セパレータとガス拡散電極の接触面および導電性セパレータを経由して外部へ取り出すことができる。実際には、このような単電池と冷却水などの冷媒を流すための冷却セルを複数個積層した積層電池が形成されるが、本実施例ではこの単電池の例について説明する。

図1は、得られた単電池の導電性セパレータとガス拡散電極の接触部分の断面模式図である。図1において、1はステンレス鋼板(SUS 316)であり、2はその表面に形成された導電性樹脂層を示している。導電性樹脂層2の内部には、導電性を確保するための導電性粒子(鱗状黒鉛の粒子)3が分散している。導電性粒子3は相互に接触または導電性を有する程度に接近している。4はガス拡散電極のカーボンペーパー部分であり、5はカーボンペーパーを構成するカーボン繊維である。

カーボンペーパーと導電性樹脂層との界面6には水蒸気が凝集した水7が存在するが、導電性樹脂層2により、水7とステンレス鋼板1との接触が妨げられている。また、導電性樹脂層2が撥水性を有するため、導電性樹脂層2にピンホール8が存在しても、水7はピンホール8を通過することができない。

次に、得られた単電池の耐久試験を行った。なお、電極面積は 2.5 cm^2 (5 cm 角)であり、カソードおよびアノードの触媒層には、それぞれ 0.3 mg/cm^2 のPtが含まれている。アノードには水素ガスを、カソードには空気を供給した。また、電池温度を 75°C 、燃料利用率を

WO 01/18895

10

PCT/JF00/05897

70%、空気利用率を30%に設定した。さらに、水素ガスは75℃、空気は60℃の露点になるようにガスを加温した。電流密度0.5 A/cm²で単電池を連続運転したときの電池電圧と運転時間との関係を図2のaに示す。

実施例 2

鱗状黒鉛に、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンの共重合体の水性分散液を加えながら混練し、水分の一部を蒸発させて、樹脂組成物を得た。テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンの共重合体は撥水性を有する。この樹脂組成物の鱗状黒鉛と樹脂成分との重量比は50:10であった。この樹脂組成物を用いたこと以外、実施例1と同様に導電性セパレータを製造し、同様に評価した。結果を図2のbに示す。

比較例 1

ポリ塩化ビニル、鱗状黒鉛およびメチルエチルケトンからなる混合物（重量比10:50:40）を遊星ボールミルによって混練して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いたこと以外、実施例1と同様に導電性セパレータを製造し、同様に評価した。結果を図2のcに示す。

比較例 2

ポリアクリル酸メチル、鱗状黒鉛および水からなる混合物（重量比5:45:50）を遊星ボールミルによって混練して樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を用いたこと以外、実施例1と同様に導電性セパレータを製造し、同様に評価した。結果を図2のdに示す。

図2から明らかなように、ポリ塩化ビニルやアクリル樹脂を導電性樹

WO 01/18895

11

PCT/JP00/05897

脂層に用いた電池では、運転開始後、短時間で電圧が低下している。一方、フロロエラストマーやフッ素ポリマーを用いた電池では、長時間経過後においても、著しい電圧低下は認められない。

そこで、導電性樹脂層の撥水性を調べるために、各導電性樹脂層上の平滑な箇所での水の接触角を測定した。その結果、最も接触角が大きかったのはテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を用いた導電性樹脂層であった。また、フロロエラストマー、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂の順番で、接触角が小さくなっていた。このことから、導電性樹脂層の撥水性が大きいほど、燃料電池の耐久性が高くなることがわかった。

実施例 3

塩基性の基を有する樹脂を用いた場合について説明する。本実施例では、導電性粒子状物質として鱗状黒鉛を用い、樹脂として日立化成工業（株）製のポリアミドイミド樹脂、溶媒としてセロソルブアセテートを用いて樹脂組成物を得た。この樹脂組成物の鱗状黒鉛と樹脂成分との重量比は50 : 10であった。この樹脂組成物を用いたこと以外、実施例1と同様に導電性セパレータを製造し、同様に評価した。導電性樹脂層の厚さは約50 μm とした。その結果、初期の電圧は若干低くなるものの、耐久性は、図2に示したアクリル樹脂やポリ塩化ビニルを用いた電池に比べて大きく改善された。

初期の電圧が低くなるのは、アクリル樹脂やポリ塩化ビニルを用いた導電性樹脂層より、ポリアミドイミド樹脂を用いた導電性樹脂層の方が、初期の導電性が低くなるためと考えられる。

実施例 4

WO 01/18895

12

PCT/JP00/05897

実施例 2 では、単電池を 500 時間以上運転すると、出力電圧が初期に比べて 10 % 以上低下した。そこで、鱗状黒鉛の代わりにガラス状カーボンの粉末（平均粒径約 $20 \mu\text{m}$ ）用いたこと以外、実施例 2 と同様に導電性セパレータを製造し、同様に評価した。

その結果、運転開始後 500 時間経過しても、単電池の電圧低下は 3 % 未満であった。しかし、ガラス状カーボンは鱗状黒鉛に比べて導電性が低いため、出力電圧は少し低下した。

実施例 5

鱗状黒鉛の代わりに比表面積が $140 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ および $60 \text{ m}^2/\text{g}$ のアセチレンブラック用いたこと以外、実施例 2 と同様にそれぞれ導電性セパレータを製造し、同様に評価した。その結果、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい場合、単電池の耐久性が効果的に改善されることがわかった。

実施例 6

金属基材と導電性樹脂層との間に、金属 Zn、金属 Sn、金属 Al、Cr 含有化合物、Mo 含有化合物または W 含有化合物を含む層を形成した場合について検討した。

厚さ $500 \mu\text{m}$ の炭素鋼板の表面に、蒸着により、厚さ数 μm の Zn の層を形成した。この金属基材を用いたこと以外、実施例 4 と同様に導電性セパレータを製造し、同様に評価した。また、Zn の代わりに、Sn および Al を用いた場合についても同様に検討した。

さらに、Zn の層の代わりに、炭素鋼板の表面に、スパッタリング法により、厚さ数 μm のクロム酸化物、モリブデン酸化物およびタンゲステン酸化物の層を形成した場合についても同様に検討した。

WO 01/18895

13

PCT/JP00/05897

その結果、いずれの単電池も運転開始後500時間経過後の出力低下が2%程度であった。ただし、Alや酸化物の層を金属基材の表面に形成した場合については、初期の電圧が若干低かった。これは、Alや酸化物の層による抵抗の増加が原因と考えられる。

また、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンの共重合体の代わりに、ポリ塩化ビニルなどの撥水性や塩基性を有さない樹脂を用いた場合についても同様に検討した。

その結果、金属基材と導電性樹脂層との間に金属や酸化物の層を形成すると、導電性樹脂層が撥水性や塩基性を有さない場合でも、導電性セパレータの耐久性が改善されることがわかった。

実施例7

ガラス状カーボンをボールミルにて粉碎し、平均粒径5 μ m、10 μ m、25 μ mおよび50 μ mの粉末を得た。これらの粉末を導電性粒子状物質として用いたこと以外、実施例4と同様に導電性セパレータを製造し、同様に評価した。その結果、粉末の粒径が小さく、導電性樹脂層における粉末の含有量が多いほど単電池の初期電圧が高いことがわかった。また、粉末の粒径が大きく、導電性樹脂層における粉末の含有量が少ないほど単電池の耐久性が高いことがわかった。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、燃料電池におけるガス拡散電極と導電性セパレータとの接触抵抗の増大および導電性セパレータの腐食による出力低下を長期間抑制することができる。

WO 01/18895

14

PCT/JP00/05897

請 求 の 範 囲

1. 高分子電解質膜および前記高分子電解質膜を挟んだ一对のガス拡散電極からなる電解質膜－電極接合体、前記一对のガス拡散電極の一方に酸化剤ガスを供給するためのガス流路を有する第1の導電性セパレータならびに前記一对のガス拡散電極の他方に燃料ガスを供給するためのガス流路を有する第2の導電性セパレータからなる燃料電池であって、前記第1の導電性セパレータおよび前記第2の導電性セパレータの少なくとも一方は、金属基材および前記金属基材上に設けられ、かつ、前記電解質膜－電極接合体と接触した導電性樹脂層からなり、前記導電性樹脂層は、撥水性または塩基性の基を有する樹脂および導電性粒子状物質からなることを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

2. 前記導電性粒子状物質は、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 未満の比表面積を有するカーボン粉末からなる請求の範囲の第1項に記載の高分子電解質型燃料電池。

3. 前記導電性粒子状物質は、ガラス状カーボンからなる請求の範囲の第1項に記載の高分子電解質型燃料電池。

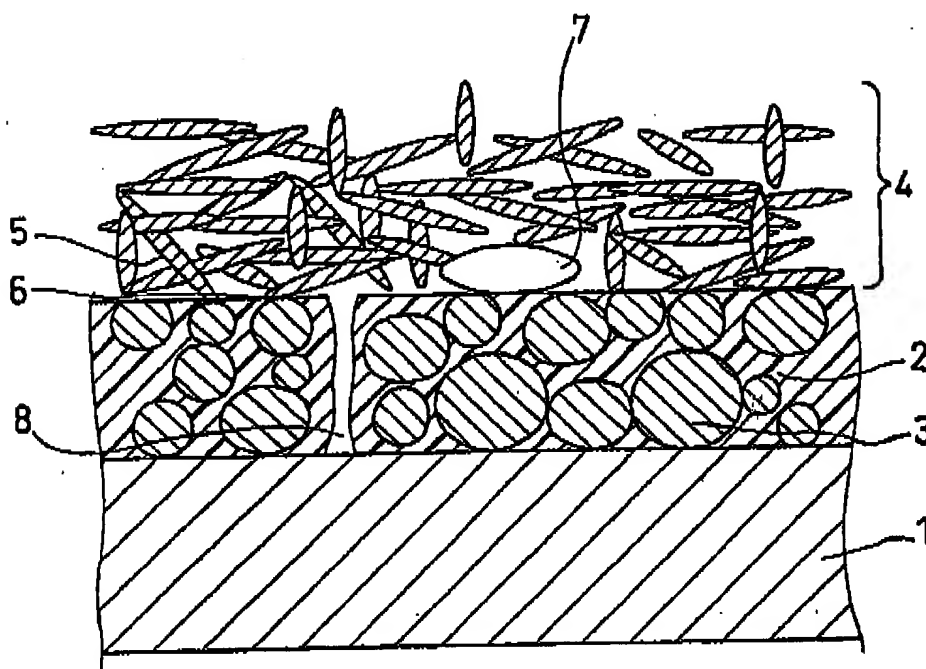
4. 前記金属基材と前記導電性樹脂層との間に、金属Zn、金属Sn、金属Al、Cr含有化合物、Mo含有化合物およびW含有化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含む層を有する請求の範囲の第1項に記載の高分子電解質型燃料電池。

WO 01/18895

PCT/JF00/05897

1/2

FIG. 1

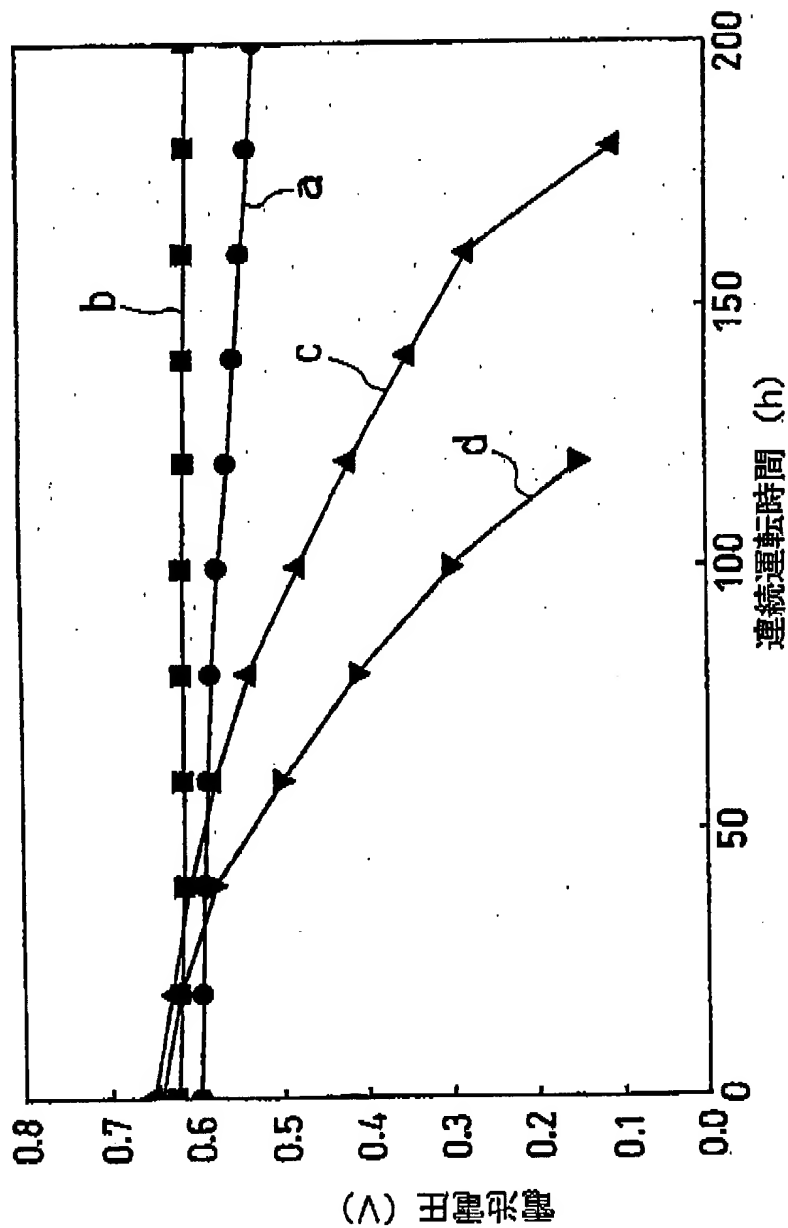


WO 01/18895

PCT/JP00/05897

2/2

FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M 8/02, H01M 8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ H01M 8/02, H01M 8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JOIS
DIALOG (WPI/L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 11-144744, A (Nisshin Steel Co., Ltd., Toyota Motor Corporation), 28 May, 1999 (28.05.99), Claims; Par. Nos. [0001] to [0022]; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-4
Y	JP, 6-333580, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 02 December, 1994 (02.12.94), Claims; Par. Nos. [0009] to [0011]; Figs. 1(A)-(F) (Family: none)	1-4
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No.153927/1983 (Laid-open No.60871/1985) (NITTO ELECTRIC CO. LTD.), 27 April, 1985 (27.04.85) (Family: none)	1-4
Y	JP, 3-164413, A (TOKAI CARBON CO., LTD.), 16 July, 1991 (16.07.91), Claims; page 1, lower left column, line 15 to page 3, upper left column, line 20; page 4, lower left column, lines 7 to 16 (Family: none)	3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 November, 2000 (28.11.00)

Date of mailing of the international search report
05 December, 2000 (05.12.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05897

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 11-126620, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 11 May, 1999 (11.05.99), Claims; Par. Nos. [0001] to [0008] (Family: none)	4
PX	JP, 11-345618, A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 14 December, 1999 (14.12.99), Claims; Par. Nos. [0001] to [0014]; Fig. 1 (Family: none)	1
PX	JP, 2000-100452, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 07 April, 2000 (07.04.00), Claims (Family: none)	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/05897

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. H01M 8/02, H01M 8/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. H01M 8/02, H01M 8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS
DIALOG (WPI/L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 11-144744, A (日新製鋼株式会社&トヨタ自動車株式会社), 28. 5月. 1999 (28. 05. 99), 特許請求の範囲、【0001】～【0022】、及び、【図1】～【図2】 (ファミリーなし)	1～4
Y	JP, 6-383580, A (三菱重工業株式会社), 2. 12月. 1994 (02. 12. 94), 特許請求の範囲、【0009】～【0011】、及び、【図1】 (A)～(F) (ファミリーなし)	1～4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 11. 00

国際調査報告の発送日

05.12.00

国際調査機関の名称及びて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4X

8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/05897

C. (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	日本国実用新案登録出願58-153927号(日本国実用新案登録出願公開60-60871号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマイクロフィルム(日東電気工業株式会社), 27. 4月. 1985 (27. 04. 85) (ファミリーなし)	1~4
Y	JP, 3-164413, A (東海カーボン株式会社), 16. 7月. 1991 (16. 07. 91), 特許請求の範囲、第1頁左下欄第15行~第3頁左上欄第20行、及び、第4頁左下欄第7~16行 (ファミリーなし)	3
Y	JP, 11-126620, A (株式会社豊田中央研究所), 11. 5月. 1999 (11. 05. 99), 特許請求の範囲、及び、【0001】~【0008】 (ファミリーなし)	4
PX	JP, 11-345618, A (日新製鋼株式会社), 14. 12月. 1999 (14. 12. 99), 特許請求の範囲、【0001】~【0014】、及び、【図1】 (ファミリーなし)	1
PX	JP, 2000-100452, A (松下電器産業株式会社), 7. 4月. 2000 (07. 04. 00), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1998年7月)